

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Paper sizing agent - comprises dehydrated condensate of polybasic carboxylic acid and e.g. alkyl alcohol as dispersion phase and anionic copolymer as dispersant**

**Patent Number : JP05339896**

*International patents classification : D21H-017/14 D21H-019/10*

**• Abstract :**

JP05339896 A Paper sizing agent consists of an aq. continuous phase contg. a dispersion phase, dispersant, and water. The dispersion phase contains a dehydrated condensate prod. consisting of (A) a polybasic carboxylic acid having 3 or 4 carboxyl gps. and (B) at least one cpd. selected from monohydric alkyl alcohols having at least 6C, monohydric alkenyl alcohols having at least 6C, mono or dialkylamines contg. one hydrophobic gp. having at least 6C, and mono or dialkenylamines contg. one hydrophobic gp. having at least 6C. At least one carboxyl of the polybasic acid and the cpd. form ester linkage and/or amide linkage. At least one carboxyl of the polybasic carboxylic acid remains unreacted or forms carboxylate. An anionic copolymer consisting of 20 to 80 wt.% anionic unsatd. monomers and 20 to 80 wt.% nonionic unsatd. monomers is used as the dispersant in amt. of 0.1 to 50 wt.% w.r.t. the dispersion phase on solid basis.

Also claimed is a paper sizing method comprising adding the sizing agent to a pulp slurry and making the mixt. into paper at pH of 4 to 9. Alternatively, paper sizing method comprises coating the sizing agent on acidic or neutral paper.

(A) is pref. citric acid. (B) is at least one cpd. selected from 8-22C monohydric alkyl alcohols and mono and dialkylamines having 8-22C alkyl gps. as hydrophobic substit.

**ADVANTAGE** - The sizing agent has mechanical stability and storage stability and exhibits rapid sizing effect. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : JP05339896 A 19931221 DW1994-04 D21H-017/14 9p \* AP: 1992JP-0170072 19920603

Priority n° : 1992JP-0170072 19920603

Covered countries : 1

Publications count : 1

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ARAK) ARAKAWA CHEM IND LTD

**• Accession codes :**

Accession N° : 1994-032295 [04]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-015090

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-B03 A12-W06  
E10-C04D3 E10-C04E F05-A06B F05-  
A06C F05-A06D G02-A05C

Derwent Classes : A97 E19 F09

**• Update codes :**

Basic update code : 1994-04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339896

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

D 21 H 17/14  
19/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7199-3B  
7199-3B

D 21 H 3/08  
1/34

A

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁)

(21)出願番号

特願平4-170072

(22)出願日

平成4年(1992)6月3日

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 横谷 賢治

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化  
学工業株式会社研究所内

(72)発明者 池田 淳

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化  
学工業株式会社研究所内

(72)発明者 津田 五輪夫

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化  
学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紙用サイズ剤および紙サイジング方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 多塩基性カルボン酸の少なくとも1個のカルボキシル基が未反応のまま残存しているかまたはカルボキシル基塩を形成している、アルコールまたはアミン成分とからなる脱水縮合物を含有する分散相と、分散剤および水を含有する水性連続相とからなる紙用サイズ剤において、前記分散剤としてアニオン性不飽和单量体20～80重量%及びノニオン性不飽和单量体20～80重量%からなるアニオン性共重合体を、前記分散相に対し固形分換算で0.1～5.0重量%の割合で使用することを特徴とする紙用サイズ剤。

【効果】 酸性からアルカリ性領域にいたる幅広いpH域で内添抄紙できる他、表面サイズにも適用できる。また各種安定性やサイズ効果が良好であり、しかもサイズ効果の立ち上がり現象がない。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3または4個のカルボキシル基を有する多塩基性カルボン酸(A)と、少なくとも6個の炭素原子を有する1価アルキルアルコール、少なくとも6個の炭素原子を有する1価アルケニルアルコール、1つの疎水性置換基が少なくとも6個の炭素原子を有する1価のモノまたはジアルキルアミン、および1つの疎水性置換基が少なくとも6個の炭素原子を有する1価のモノまたはジアルケニルアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(B)とからなる脱水縮合物であって、前記多塩基性カルボン酸(A)の少なくとも1個のカルボキシル基が化合物(B)とエステル結合及び/またはアミド結合を形成しており、かつ前記多塩基性カルボン酸(A)の少なくとも1個のカルボキシル基が未反応のまま残存しているかまたはカルボキシル基塩を形成している前記脱水縮合物を含有する分散相と、分散剤および水を含有する水性連続相とからなる紙用サイズ剤において、前記分散剤としてアニオン性不饱和单量体20~80重量%及びノニオン性不饱和单量体20~80重量%からなるアニオン性共重合体を、前記分散相に対し固形分換算で0.1~50重量%の割合で使用することを特徴とする紙用サイズ剤。

【請求項2】 前記多塩基性カルボン酸(A)がクエン酸であり、前記化合物(B)が炭素数8~22の1価アルキルアルコール、疎水性置換基として炭素数8~22のアルキル基を有するアルキルアミンおよびジアルキルアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の紙用サイズ剤。

【請求項3】 請求項1または2記載の紙用サイズ剤をバルブスラリーに内添し、pH4~9で抄造することを特徴とする紙サイジング方法。

【請求項4】 請求項1または2記載の紙用サイズ剤を、酸性紙または中性紙に表面塗工することを特徴とする紙サイジング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紙用サイズ剤に関する。さらに詳しくは、抄造水のpHが弱酸性もしくはアルカリ性領域で使用でき、しかもサイズ効果の立ち上がり現象がなく、またサイズ効果や各種安定性が良好な紙用サイズ剤に関する。また、本発明は、該サイズ剤を用いた内添および表面サイジング法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 紙、板紙、木質繊維板などのセルロース繊維製品のサイジング方法としては、一般にセルロース繊維の水性分散体にサイズ剤を添加して抄造する内添サイジング方法、およびあらかじめ製造されたセルロース繊維製品の表面にサイズ剤を施す表面サイジング方法があり、それぞれ各種のサイズ剤が使用されている。

10

2

【0003】 汎用性の内添サイズ剤であるロジン型サイズ剤は、定着剤としての硫酸バンドを併用して、酸性域で使用する必要があり、そのため抄紙機械の損耗や排水負荷の増加を招くという問題がある。

【0004】 これに対し、アルケニル無水コハク酸系サイズ剤やケテンダイマー系サイズ剤に代表される、いわゆる中性サイズ剤は、セルロースに対する反応性があるため弱酸性からアルカリ性の幅広いpH域で使用可能であり、特に安価な填料である炭酸カルシウムを用いた抄紙に適用できる利点があるため、近時それらの使用量が増大してきている。

【0005】 上記中性サイズ剤のうち、ケテンダイマー系サイズ剤はその安定性が不良である、すなわち水性分散液としての貯蔵安定性、機械的安定性、化学的安定性などが劣るという欠点がある。更には成紙のサイズ効果が目的値に達するまでに相当の期間を必要とするという、いわゆるサイズ効果の立上りという現象が認められることから、得られる紙製品の品質管理面で不利がある。

20

【0006】 また、特開昭59-21717号公報にはサイズ効果の立上り現象を改良したサイズ剤組成物が開示されてはいるが、該サイズ剤組成物は成紙のサイズ度の不足、および水性分散剤としての貯蔵安定性、機械的安定性などに問題がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来の中性サイズ剤が有する前記課題を悉く解決すべく、サイズ効果の立上り現象がなく、水性分散液としての貯蔵安定性、機械的安定性、化学的安定性の良好な紙用サイズ剤を取得し、かつ優れたサイジング方法を提供せんとして鋭意研究を行った。その結果、特定の多塩基性カルボン酸成分と特定のアルコールまたはアミン成分とからなる脱水縮合物を、特定の共重合体系分散剤を用いて水に分散させることにより、目的とする紙用サイズ剤が得られ、同時に該サイズ剤を用いて目的とする紙サイジング方法を提供できるという知見を得た。本発明はかかる知見に基づき完成されたものである。

30

【0008】 すなわち本発明は、3または4個のカルボキシル基を有する多塩基性カルボン酸(A)と、少なくとも6個の炭素原子を有する1価アルキルアルコール、少なくとも6個の炭素原子を有する1価アルケニルアルコール、1つの疎水性置換基が少なくとも6個の炭素原子を有する1価のモノまたはジアルキルアミン、および1つの疎水性置換基が少なくとも6個の炭素原子を有する1価のモノまたはジアルケニルアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(B)とからなる脱水縮合物であって、前記多塩基性カルボン酸(A)の少なくとも1個のカルボキシル基が化合物(B)とエステル結合及び/またはアミド結合を形成しており、かつ前記多塩基性カルボン酸(A)の少なくとも1個のカルボキ

40

50

シル基が未反応のまま残存しているかまたはカルボキシリ基塩を形成している前記脱水縮合物を含有する分散相と、分散剤および水を含有する水性連続相とからなる紙用サイズ剤において、前記分散剤としてアニオン性不飽和単量体20～80重量%及びノニオン性不飽和単量体20～80重量%からなるアニオン性共重合体を、前記分散相に対し固形分換算で0.1～50重量%の割合で使用することを特徴とする紙用サイズ剤に関する。

【0009】また本発明は、前記紙用サイズ剤をバルブスラリーに内添し、pH4～9で抄造することを特徴とする紙サイジング方法、更には前記紙用サイズ剤を酸性紙または中性紙に表面塗工することを特徴とする紙サイジング方法に関する。

【0010】本発明において、前記脱水縮合物の構成成分である3または4個のカルボキシリ基を有する多塩基性カルボン酸（以下、（A）成分と称す）としては、クエン酸、トリカルパリル酸、t-アコニット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸など、またはこれらに対応する酸無水物、エステル、アミドを例示できる。

【0011】前記脱水縮合物の他の構成成分である、少なくとも6個の炭素原子を有する1価アルキルアルコールまたはアルケニルアルコール（以下、アルキ（ケニ）ルアルコールと称す）としては、直鎖状および分枝状のいずれでもよく、例えば2-エチルヘキシリアルコール、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコールなどが挙げられ、これらは単独使用または2種以上を併用できる。

【0012】また、前記脱水縮合物の他の構成成分である、1つの疎水性置換基が少なくとも6個の炭素原子を有するモノもしくはジアルキルアミンまたはモノもしくはジアルケニルアミン（以下、（ジ）アルキ（ケニ）ルアミンと称す）としては、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジステアリルアミン、ジベヘニルアミンなどが挙げられ、これらは単独使用または2種以上を併用できる。

【0013】本発明のサイズ剤の分散相を形成する脱水縮合物は、前記（A）成分と、アルキ（ケニ）ルアルコールおよび/または（ジ）アルキ（ケニ）ルアミン（以下、（B）成分と称す）とを公知のエステル化またはアミド化の条件を採用して脱水縮合させることにより容易に製造しうる。即ち、両成分を反応容器内に仕込んだ後、（B）成分の沸点を考慮して、常圧または減圧下に約140～180℃で1～24時間程度攪拌しながら脱水縮合すればよい。また、反応に際して公知の塩基性または酸性の触媒を使用することができ、更にはベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いて共沸脱水し

て反応を進めることもできる。

【0014】また、（A）成分として、前記脱水縮合物の製造に際し、多塩基性カルボン酸の低級エステル又は同アミドを出発原料として使用し、（B）成分とのエステル交換反応又はアミド交換反応を採用することができ、かかる場合には、交換反応触媒として、例えば酸化ジ-n-ブチルスズ、p-トルエンスルホン酸等の存在下に公知の方法を採用して脱水縮合物を製造することができる。

10 【0015】前記（A）成分と（B）成分との仕込比率は、（A）成分の少なくとも1個のカルボキシリ基が（B）成分とエステル結合及び/又はアミド結合を形成し、かつ（A）成分の少なくとも1個のカルボキシリ基が未反応のまま残存するように調節する。すなわち、通常、（A）成分が3個のカルボキシリ基を有する多塩基性カルボン酸の場合には、（A）成分のカルボキシリ基3当量に対して、（B）成分の水酸基および/またはアミノ基が1～2当量となるように調節する。また、（A）成分が4個のカルボキシリ基を有する多塩基性カルボン酸の場合には、（A）成分のカルボキシリ基4当量に対して、（B）成分の水酸基および/またはアミノ基が2～3当量となるように調節するのがよい。また、得られた脱水縮合物中の少なくとも1個のカルボキシリ基は、カルボキシリ基のまま存在していてもよく、カルボキシリ基塩を形成していてもよい。カルボキシリ基塩としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニア、メチルアミン、エタノールアミン等のアンモニウム塩などが挙げられる。

30 【0016】本発明においては、分散相を形成する前記脱水縮合物を水に分散させるために分散剤を使用するが、該分散剤として、アニオン性不飽和単量体20～80重量%およびノニオン性不飽和単量体20～80重量%からなるアニオン系共重合体の使用が必須とされる。該アニオン系共重合体の分子量は特に限定はされないが、通常は重量平均分子量が1000～1000000の範囲とされる。

40 【0017】該アニオン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの各種エチレン性不飽和カルボン酸、更には該カルボン酸のアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩を例示できる。これらのなかでも、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。尚、アニオン性不飽和単量体成分をアンモニウム塩やアルカリ金属塩となすには後述する重合法により共重合体を得た後、アンモニア、低級アミン、アルカリ金属水酸化物等のアルカリ物質を使用して中和してもさしつかえない。かかるアニオン性不飽和単量体は得られる分散剤である共重合体にアニオン性を付与するために使用されるものであり、水性エマルジョンの分散安定性、サイズ効果を顕著に改善しうる効果を有する。

5

6

【0018】前記ノニオン性不飽和単量体としては、一  
般式(1)：

\* 【0019】

\* 【化1】

R<sup>1</sup>

|

CH<sub>2</sub>=C

|

COOR<sup>2</sup>

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～22のアルキル基または炭素数3～22のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、-CH<sub>2</sub>、-CH-CH<sub>2</sub>、フルフリルアル



コール残基、天然ロジンから誘導されるロジンアルコール残基、

-(-CH<sub>2</sub>-CH-O-)<sub>n</sub>-R<sup>4</sup>

|

R<sup>3</sup>

(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキル基、フェニル基、炭素数1～20のアルキルフェニル基、炭素数1～20のアラルキルフェニル基または-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>n</sub>を示し、nは1以上の整数を示す。)

または -CH<sub>2</sub>-CH-R<sup>5</sup>

|

OH

(式中、R<sup>5</sup>は水素原子、メチル基またはメチロール基、

O

||

-CH<sub>2</sub>-O-C-R<sup>6</sup>

(式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～22のアルキル基、炭素数3～22のアルケニル基または天然ロジンもしくは変性ロジン残基を示す)を示す)

【0020】で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(以下、(メタ)アクリル酸エステルと称す)、スチレン、α-メチルスチレン等のスチレン類や、これらスチレン類の芳香環に炭素数1～4のアルキル基を有するスチレン系化合物のスチレン系単量体、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、炭素数6～22のα-オレフィン、炭素数1～22のアルキルビニルエーテル、ビニルビロリドンなどを例示できる。これらのなかでも、特に(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体が好ましい。

【0021】前記分散剤としてのアニオン性共重合体の

好適具体例としては、スチレン-(メタ)アクリル酸系40共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体などがあげられる。

【0022】該共重合体の製造方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの各種公知の方法をそのまま採用することができる。

【0023】溶液重合による場合には、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン等の溶媒を使用できる。乳化重合方法で使用する乳化剤としては特に制限はされず各種の界面活性剤を使用できる。アニオン性界面活性剤としては、たとえばジアルキルスルホカク酸

50 塩、アルカンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸

塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等、ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどを例示することができ、これらの1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。該使用量は全仕込単量体に対して通常は0.1~1.0重量%程度とされる。

【0024】前記重合反応で使用する重合開始剤としては特に限定はされず、過硫酸塩類、過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤などの各種のものを使用できる。前記共重合体の分子量は、脱水縮合物の分散能と直接相関するため通常は重量平均分子量が1000~20000であるのが好ましい。該分子量範囲に調節するには公知の連鎖移動剤であるイソプロピルアルコール、四塩化炭素、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、クメン、チオグリコール酸エステル、アルキルメルカバタン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等を適宜使用すればよい。該使用量は全仕込単量体に対して通常は0.5~3.0重量%程度とされる。前記共重合体は通常は水溶性であるが、水分散性であってもさしつかえない。

【0025】本発明では、分散相を形成する前記縮合反応物を分散剤である前記アニオン性共重合体を用いて水に分散させるが、該アニオン性共重合体の使用量は該縮合反応物に対して固形分換算で通常0.1~5.0重量%程度、好ましくは1~2.0重量%である。こうして安定な水性分散液をうることができる。

【0026】上記の分散方法としては、いわゆる高圧乳化法、反転乳化法のいずれをも採用し得る。すなわち、高圧乳化法による場合は、分散相を形成する前記縮合反応物を溶融させるかあるいはベンゼン、トルエンなどの溶剤に溶解させ、ついでこれに前記共重合体アニオンポリマー系分散剤を前記使用割合で添加すると同時に温水を混合し、高圧乳化機を使用して乳化した後、そのままで、あるいは溶媒を留去することにより水性分散液をうることができる。また、反転法による場合は、固形分である縮合反応物と前記共重合体アニオンポリマー系分散剤とを充分混練したのち溶融下、攪拌しながら徐々に温水を滴下し、相反転させることにより何等の溶媒及び特殊な乳化装置を使用することなく水性分散液をうることができる。該水性分散液の固形分濃度は特に制限はされないが、通常1.0~5.0重量%であり、必要に応じて稀釈して使用することもできる。

【0027】得られた水性分散液である本発明の紙用サイズ剤を、紙サイジング方法に適用する場合、サイズ剤

は、必要に応じて硫酸アルミニウム、塩料、定着剤、紙力増強剤、塗料歩留剤などとともに、パルプスラリーに添加することができる。サイズ剤の添加量は、パルプに對して通常0.01~2.0重量%（固形分換算）、好ましくは0.05~1.0重量%である。0.01重量%に満たない場合は十分なサイズ効果を発現し難く、また2.0重量%を越える場合は過剰に添加する意義が認められないため、いずれも好ましくない。

【0028】上記で使用しうる塗料としては、特に制限はされず従来公知のいずれをも用いることができ、特にpH 6~9の中性抄紙の場合には従来の酸性抄紙方法では使用しえなかった炭酸カルシウムのような安価なアルカリ性塗料を好適に利用できるため、成紙のコスト低減に大きく寄与しうるという利点がある。

【0029】定着剤または紙力増強剤としては、例えばカチオン化澱粉、ポリアミドポリアミン樹脂のエピクロルヒドリン変性物、ジシアンジアミド樹脂のエピクロルヒドリン変性物、ステレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体のエピクロルヒドリン変性物、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性物、アクリルアミド-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリアクリルアミドのホフマン分解物、ジアルキルジアリルアンモニウムクロライドと二酸化イオウとの共重合体など公知各種のものを使用できる。

【0030】尚、本発明のサイズ剤は単独で優れたサイズ性能を発揮するが、公知のサイズ剤、例えば強化ロジンのケン化物もしくはエマルジョン、脂肪酸のケン化物、オレフィンオリゴマー-コハク酸付加物のケン化物、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体のエピクロルヒドリン変性物、アルケニル無水コハク酸、アルキルケンタンドイマー、脂肪酸-ポリアルキルポリアミン縮合物のエピクロルヒドリン変性物等を併用することもできる。

【0031】本発明のサイズ剤を表面サイズに適用する場合には、原紙としては特に制限はされず、また、パルプ、塗料、内添サイズ剤、抄紙時のpH、紙力増強剤、リテンションエイド等による影響はほとんど受けない。たとえば、酸性条件下で抄紙された上質紙原紙およびコート紙原紙、アルキルケンタンドイマーあるいはアルケニル無水コハク酸などを内添サイズして中性抄紙された上質紙原紙およびコート紙原紙、ライナーなどの原紙があげられる。また回収故紙を含有する原紙にも好適に使用できる。また、上記各種の原紙に該サイズ剤を塗布するに当たっては、従来公知の塗布方法、例えば含浸法、サイズプレス法、カレンダー法、スプレー法が採用でき、その塗布量は通常は0.001~5g/m<sup>2</sup>（固形分）、好ましくは0.005~1g/m<sup>2</sup>である。

【0032】上記のようにして得られた各種成紙の用途は特に限定はされず、従来公知の用途、例えば筆記用紙、印刷用紙、段ボール紙、化粧紙、写真用印画紙、P

PC用紙、包装用紙、感圧紙原紙、感熱紙用原紙、石膏ボード用原紙、各種加工原紙薄葉などの各種用途において好適に使用できる。

## 【0033】

【発明の効果】本発明の紙用サイズ剤は、各種安定性が良好であり、更にはサイズ効果の立ち上がり現象がないため、該サイズ剤の取り扱いが容易であり、また成紙の保存管理面で有利である。また本発明の紙用サイジング方法は酸性領域からアルカリ性領域にいたる幅広いpH域で内添抄紙できる他、表面サイズにも適用できる。

## 【0034】

【実施例】以下に製造例、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお「部」および「%」はいずれも重量基準である。

## 【0035】製造例1

クエン酸一水和物210部(1モル)と工業的ステアリルアルコール(商品名「NAA-46」、ステアリルアルコール/パルミチルアルコール=85/15(%))、日本油脂(株)製)532部(2モル)を混合し、160℃まで加熱し、同温度で1.5時間、脱水縮合反応を続けた。この反応生成物を冷却してジエステル化合物を主成分とするワックス状脱水縮合物を得た。該脱水縮合物の恒数は融点48~51℃、酸価78.7であった。

## 【0036】製造例2

クエン酸一水和物210部(1モル)と工業的ジステアリルアミン(商品名「ARMEEN 2HT」、ステアリル/(パルミチル及びその他)60/40(%))、ライオン・アクゾ(株)製)1000部(2モル)、およびトルエン1252部を混合し、トルエンの還流下で20時間、脱水縮合反応を続けた。この反応混合物から減圧下でトルエンを留去し、ジアミド化合物を主成分とするワックス状脱水縮合物を得た。該脱水縮合物の恒数は融点52~56℃、酸価55.7であった。

## 【0037】製造例3

トリカルパリル酸176部(1モル)と工業的ステアリルアルコール(商品名「NAA-46」)532部(2モル)を混合し、160℃まで加熱し、同温度で1.5時間脱水縮合反応を続けた。この反応生成物を冷却してジエステル化合物を主成分とするワックス状脱水縮合物を得た。該脱水縮合物の恒数は融点48~51℃、酸価78.7であった。

## 【0038】製造例4

トリカルパリル酸176部(1モル)と工業的ジステアリルアミン(商品名「ARMEEN 2HT」)100部(2モル)、およびトルエン1252部を混合し、トルエンの還流下で20時間、反応を続けた。この反応混合物から減圧下でトルエンを除き、ジアミド化合物を主成分とするワックス状脱水縮合物を得た。該脱水縮合物の恒数は融点52~56℃、酸価53.0であった。

50 【0045】比較例2~3

## 【0039】製造例5

t-アコニット酸174部(1モル)と工業的ジステアリルアミン(商品名「ARMEEN 2HT」)100部(2モル)、およびトルエン1252部を混合し、トルエンの還流下で20時間、反応を続けた。この反応混合物から減圧下でトルエンを留去し、ジアミド化合物を主成分とするワックス状脱水縮合物を得た。該脱水縮合物の恒数は融点52~56℃、酸価53.0であった。

## 10 【0040】(ポリマー系分散剤の製造例)

## 製造例6

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた反応装置に、ステレン50部、メタクリル酸2-エチルヘキシル10部、メタクリル酸40部、ラウリルメルカプタン5部、ポリオキシエチレン( $n=13$ )ドデシルフェニルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩5部、ポリオキシエチレン( $n=9$ )オレイルエーテル2部、過硫酸カリウム3部および水400部を混合し、80℃で4時間重合反応を行った。ついで、50℃まで反応系を冷却した後、系内にアニオン性モノマーと等モルのアンモニアを加えて1時間攪拌し、ステレン-メタクリル酸系共重合体の中和物を20%含有する水溶液を得た。該共重合体の重量平均分子量は10000であった。

## 【0041】製造例7

製造例6において使用したモノマーに代えて、メタクリル酸n-ブチル(50部)、メタクリル酸ラウリル(10部)およびメタクリル酸(40部)をモノマーとして用いた他は、製造例6と同様に重合反応を行い、共重合体の中和物を20%含有する水溶液を得た。該共重合体の重量平均分子量は15000であった。

## 【0042】(エマルジョンサイズ剤の製造)

## 実施例1

製造例1で得られた脱水縮合物180部を加熱溶融し、次いで製造例7で得られた共重合体系分散剤100部と温水(60℃)220部と混合し、高圧乳化機を使用して乳化することにより濃度40%の水性分散液を調製した。

## 【0043】実施例2~9

実施例1において、使用した脱水縮合物および分散剤のうちいずれか少なくとも1種を表1に示したように代えた他は、実施例1と同様に行い、各種水性分散液を調製した。

## 【0044】比較例1

製造例1で得られた脱水縮合物7部を、分散剤として固形分25%で分子量10000~100000のポリエチレンイミン(BASF社製、商品名「ポリミンSK」)14部を加え、さらに脱イオン水79部を加え、直径2mmのガラスビーズの存在下で室温で攪拌混合することによって濃度7%の分散液を調製した。

11

比較例1において、使用した脱水縮合物の種類を表1に示したように代えた他は、比較例1と同様に行い各種分散液を調製した。

【0046】性能評価試験方法は以下の方法により行なった。結果は後記の表1、表2および表3に示す。

【0047】(1) 内添サイズ効果

カナディアン・スタンダード・フリーネス435mlのパルプ(L-BKP)の1%水性スラリーに塗料として炭酸カルシウム(三共精粉(株)製、商品名「エスカルン#100」)をパルプに対して固形分換算で20%添加し、硫酸アルミニウムを1%、カチオン化澱粉(王子ナショナル(株)製、商品名「Cat o 15」)を1%を添加後、各実施例で得られたサイズ剤をパルプに対して0.4%添加し、塗料歩留剤(アライドコロイド・リミテッド製、商品名「バーコール47」)を0.02%添加して均一に分散させた。この時のパルプスラリーのpHは7.8であった。タッピ・スタンダード・シート・マシンを用いて坪量70±1g/cm<sup>2</sup>となるよう抄紙した。得られた湿紙を3kg/cm<sup>2</sup>で5分間脱水し、回転ドライヤーにより100℃で1分間乾燥したのち、成紙を20℃、65%R.H.の条件下で24時間調湿した。これらの紙につきステキヒトサイズ度(JIS P 8122)を測定した。

【0048】(2) 放置安定性

1. 各種分散液をそれぞれを30℃で1ヶ月放置したのち、それらの性状変化を調べた。
2. 各種分散液をそれぞれを30℃の雰囲気下で1週間振盪(80サイクル/分)したのち、それらの性状変化を調べた。

【0049】(3) 表面サイズ効果

(A) 原紙

12

酸性紙

坪量71g/cm<sup>2</sup>、ステキヒト0秒、内添薬品(対パルプ添加率):タルク20%、強化ロジンサイズ剤(荒川化学工業(株)製、商品名「サイズパインE」)0.05%、硫酸バンド2.5%

中性紙

坪量65g/cm<sup>2</sup>、ステキヒト0秒、内添薬品(対パルプ添加率):炭酸カルシウム20%、アルケニル無水コハク酸系サイズ剤(荒川化学工業(株)製、商品名「サイズパインSA861」)0.05%、硫酸バンド0.5%、カチオン化澱粉0.4%、アニオン系歩留剤(荒川化学工業(株)製、商品名「KW-504」)0.01%

(B) 表面サイジング

装置:ラボサイズプレス

サイズ液組成:酸化澱粉(固形分で5.0%)

各実施例で得られたサイズ剤(固形分で0.025及び0.05%)

水(94.95%)

20 サイズ液の塗布量:酸化澱粉の固形分付着量 2.2 g/m<sup>2</sup>

各実施例で得られたサイズ剤の固形分付着量

0.011g/m<sup>2</sup> 及び0.022g/m<sup>2</sup>

乾燥条件:回転型オートドライヤー

130℃×1分

紙質評価:ステキヒトサイズ度 JIS P-8122

による

コブサイズ度 JIS P-8140による

【0050】

30 【表1】

実施例番号	脱水縮合物	分散剤	放置安定性		サイズ効果(秒)
			静置	振盪	
1	製造例 1	製造例 6	良好	良好	20
2	製造例 1	製造例 7	良好	良好	22
3	製造例 2	製造例 6	良好	良好	24
4	製造例 2	製造例 7	良好	良好	25
5	製造例 3	製造例 6	良好	良好	18
6	製造例 3	製造例 7	良好	良好	17
7	製造例 4	製造例 6	良好	良好	17
8	製造例 4	製造例 7	良好	良好	17
9	製造例 5	製造例 6	良好	良好	16
比較例 1	製造例 1	ポリエチレンミン	分離	固化	3
比較例 2	製造例 2	〃	分離	固化	2
比較例 3	製造例 3	〃	分離	固化	2

【0051】

【表2】

【表3】

酸性紙					
項目	ステキヒトサイズ (秒)		コブサイズ (g/m <sup>2</sup> )		
塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	0.011	0.022	0.011	0.022	
実施例 1	17.5	31.8	24.5	21.3	
〃 2	18.8	33.2	22.1	19.8	
〃 3	19.6	34.1	21.5	18.4	
〃 4	20.1	34.5	21.6	18.8	
〃 5	17.5	33.0	24.1	21.0	
〃 6	16.8	33.0	25.0	21.7	
〃 7	17.2	33.4	24.0	21.1	
〃 8	17.1	33.6	24.0	21.2	
〃 9	15.5	30.8	26.3	23.3	
比較例 1	2.1	4.1	46.2	38.5	
〃 2	1.3	3.1	48.1	39.8	
〃 3	1.1	3.0	48.5	40.2	

10

20

中性紙					
項目	ステキヒトサイズ (秒)		コブサイズ (g/m <sup>2</sup> )		
塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	0.011	0.022	0.011	0.022	
実施例 1	19.9	38.5	23.1	19.1	
〃 2	20.2	41.3	22.5	18.5	
〃 3	20.7	42.5	24.0	18.2	
〃 4	21.2	43.5	22.0	18.0	
〃 5	19.8	42.0	23.0	19.0	
〃 6	19.2	41.1	23.4	18.8	
〃 7	19.2	41.3	23.6	18.8	
〃 8	19.0	40.8	23.5	18.7	
〃 9	18.6	38.1	23.5	19.8	
比較例 1	3.0	5.0	45.8	36.8	
〃 2	2.1	3.2	47.2	38.7	
〃 3	1.8	3.1	47.8	38.9	

【0052】

フロントページの続き

(72)発明者 小滝 隆司

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化

学工業株式会社研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**